

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/73816 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01J 49/16,**
49/40

UMWELT UND GESUNDHEIT GMBH [DE/DE];
Ingolstädter Landstrasse 1, 85764 Neuherberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/00848**

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Januar 2001 (26.01.2001)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZIMMERMANN,**
Ralf [DE/DE]; Trappentreustrasse 29, 80339 München
(DE). **HEGER, Jörg [DE/DE];** Ricarda-Huch-Strasse
7, 80807 München (DE). **KETTRUP, Antonius**
[DE/DE]; Rumbeker Höhe 10, 59821 Arnsberg (DE).
MÜHLBERGER, Fabian [DE/DE]; Hohenbachern-
strasse 46, 85402 Kranzberg (DE). **HAFNER, Klaus**
[DE/DE]; Abt-Dullinger-Weg 8, 83370 Seeon (DE).
BOESL, Ulrich [DE/DE]; Tal-Josophat-Weg 38, 84036
Landshut (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

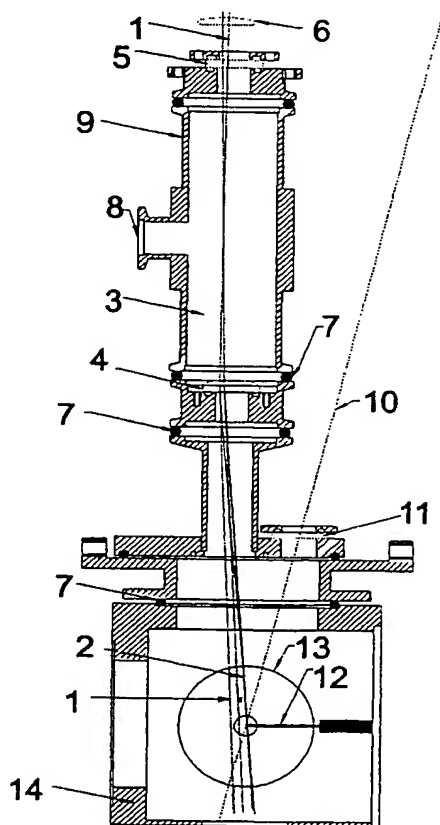
(30) Angaben zur Priorität:
100 14 847.6 24. März 2000 (24.03.2000) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **GSF - FORSCHUNGSZENTRUM FÜR**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **METHOD AND DEVICE FOR DETECTING COMPOUNDS IN A GAS STREAM**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM NACHWEIS VON VERBINDUNGEN IN EINEM GASSTROM**



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for detecting compounds in a gas stream, enabling a plurality of compounds in the analysis gas to be characterised almost simultaneously. The gas stream containing the compounds is guided into the ionisation chamber of a mass spectrometer and exposed to radiation with a UV laser pulse. The resulting ions are detected in the mass spectrometer. The gas stream is exposed to said radiation with said UV laser pulses at regular or irregular intervals by alternate exposure to a vacuum ultraviolet (VUV) laser pulse in the ionisation chamber, the resulting ions being detected in the mass spectrometer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom, wobei eine Vielzahl von Verbindungen im Analysengas nahezu gleichzeitig charakterisiert werden können. Der Gasstrom mit den Verbindungen wird in den Ionisationsraum eines Massenspektrometers geleitet mit einem UV-Laserpuls bestrahlt und die dabei entstandenen Ionen werden im Massenspektrometer nachgewiesen, wobei alternierend zur Bestrahlung mit UV-Laserpulsen in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen der Gasstrom im Ionisationsraum mit einem Vakuum-Ultraviolett (VUV) Laserpuls bestrahlt wird und die dabei entstandenen Ionen im Massenspektrometer nachgewiesen werden.

WO 01/73816 A1



(74) **Anwalt:** HORST, Günther; Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Stabsabteilung Patente und Lizenzen, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): CA, JP, US.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren und Vorrichtung zum Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom nach den Oberbegriffen der Patentansprüche 1 und 8, wie sie aus der Veröffentlichung ¹ bekannt ist.

Stand der Technik

Die resonanzverstärkte Multiphotonenionisations-Technik (*resonance-enhanced multiphoton ionization* - REMPI), die UV-Laserpulse zur selektiven Ionisation von z. B. Aromaten einsetzt, wird als selektive und weiche Ionisationsmethode für die Massenspektrometrie verwendet. Die Selektivität wird u.a. durch die UV spektroskopischen Eigenschaften und die Lage der Ionisationspotentiale bestimmt. Eine typische Anwendung ist der on-line Nachweis aromatischer Verbindungen aus Verbrennungsabgasen¹. Nachteilig bei der REMPI-Methode ist, dass es auf einige Substanzklassen beschränkt ist und der Ionisationsquerschnitt auch für ähnliche Verbindungen teilweise extrem unterschiedlich sein kann.

Die Einphotonenionisation (*single photon ionization* - SPI) mit VUV-Laserlicht erlaubt eine teilselektive und weiche Ionisation². Die Selektivität wird durch die Lage der Ionisationspotentiale bestimmt. Eine typische Anwendung ist der Nachweis von Verbindungen, die nicht mit REMPI nachgewiesen werden können. Nachteilig bei der SPI Methode ist, dass einige Substanzklassen nicht nachgewiesen werden können. Weiterhin ist die Selektivität kleiner als bei der REMPI-Methode, sodass bei komplexen Proben verstärkt Interferenzen auftreten können.

Die Elektronenstoßionisation (EI) mit einem Elektronenstrahl ist die Standardtechnik zur Ionisation in der Massenspektrometrie flüchtiger anorganischer und organischer Verbindungen. Sie ist sehr universell (d.h. nicht selektiv) und führt bei vielen Mole-

külen häufig zu einer sehr starken Fragmentierung, ist aber sehr gut für eine direkte Messung von Verbindungen wie O₂, N₂, CO₂, SO₂, CO, C₂H₂ etc. geeignet, die mit VUV oder REMPI nicht so gut erfaßt werden können.

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung der gattungsgemäßen Art so auszugestalten, dass eine Vielzahl von Verbindungen im Analysengas nahezu gleichzeitig charakterisiert werden können. Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 8. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

Die Kombination von (quasi-) simultan durchgeführter SPI- und REMPI-Ionisation in einem Massenspektrometer bringt eine Reihe von Vorteilen. Beide Methoden erfassen mit einer unterschiedlichen Selektivität unterschiedliche Teilmengen des komplexen Analysengases. Insgesamt können so mehr Verbindungen aus der Probe identifiziert werden.

Wird die EI-Ionisationstechnik noch hinzugezogen, so können noch weitere Verbindungen wie CO₂, H₂O oder CH₄ nachgewiesen werden, die weder mit SPI- noch mit REMPI sinnvoll nachgewiesen werden können. Die Vereinigung der Methoden und die Vorrichtung zum quasi- parallelen Gebrauch derselben in einem Gerät erlaubt den Bau besonders kompakter analytischer MS-Systeme für z. B. on-line analytische Feldanwendungen (Prozeßanalyse), die trotzdem eine sehr große Leistungsfähigkeit aufweisen. Die parallel erhaltenen REMPI- und/oder VUV- und/oder EI- massenspektrometrische Daten können auch einer chemometrischen Analyse durch mustererkennende Verfahren (z. B. einer Hauptkomponentenanalyse) zugeführt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen mit Hilfe der Figuren näher erläutert.

Die Figur 1 zeigt beispielhaft die Ionisationsregion des Massenspektrometers 14 und die Gaszelle 9.

Die Figur 2 zeigt schematisch eine optische Abordnung zur Erzeugung eines UV-Laserpulses 10 und eines VUV-Laserpulses 2.

Die Figur 3 zeigt eine on-line Messung von NO und Naphthalin im Rauchgas einer Müllverbrennungsanlage aufgenommen mit alternierender SPI-Ionisierung (VUV für NO) und REMPI-Ionisierung (UV für Naphthalin).

Die (quasi-)parallele Nutzung der Ionisierung mit REMPI und SPI erlaubt somit die gleichzeitige Verfolgung komplexer chemischer Proben. Aufgrund der unterschiedlichen Selektivität der beiden Methoden werden verschiedene Massenspektren mit den jeweiligen Methoden erhalten. Die Figur 1 zeigt dabei die Ionisationsregion des Flugzeit (TOF) Massenspektrometers. Der zu analysierende Gasstrom strömt effusiv durch die Einlaßnadel 12 in die Ionisationskammer 14 ¹. Alternativ können auch Überschallmolekularstrahleneinlaßsysteme (beschrieben z. B. in ³) eingesetzt werden. Analyte aus dem Gasstrom werden direkt unterhalb der Einlaßnadel 12 abwechselnd mit UV-Laserpulsen (266 nm) 10 und VUV-Laserpulsen (118 nm) 2 bestrahlt. Die Laserpulslänge kann zwischen 1 fs und 100 ns liegen. Die durch Mehrphotonenionisation (REMPI, 266 nm) oder Einphotonenionisation (SPI, 118 nm) erzeugten Ionen werden durch die Öffnung der Abzugsblende 13 in das TOF- Massenspektrometer abgezogen und dort massenanalysiert. Alternativ zum abwechselnden Umschalten zwischen UV-Laserpulsen (266 nm) und VUV-Laserpulsen (118 nm) können auch mehrere Pulse einer Wellenlänge nacheinander eingestrahlt werden bevor auf die andere Wellenlänge umgeschaltet wird. Die VUV-Laserstrahlen (118 nm) 2 werden in der Gaszelle 9, die mit Edelgas gefüllt (Xe und Ar) ³ gefüllt ist, durch Frequenzverdreifung von 355 nm Laserpulsen 1 erzeugt. Die 355 nm Laserpulse 1 werden mit einer Quarzlinse 6 und durch ein Quarzfenster 5 in die Gaszelle 9 fokussiert. Die entstehende VUV-Strahlung und die restliche 355 nm

Strahlung 1 treten durch die MgF2 Linse 4 in den Ionisationswürfel 14 des TOF-Massenspektrometers ein. Die versetzte Einstrahlung der 355 nm Laserstrahls 1 relativ zum Zentrum der MgF2 Linse 4 bewirkt eine örtliche Separation der 355 nm Laserstrahlung 1 und 118 nm Strahlung in der die Ionisationskammer 14. Durch eine Blende kann die 355 nm Strahlung vor dem Ionisationsort abgefangen werden. Dies führt zu fragmentäreren SPI-Massenspektren.

Die abwechselnde Erzeugung der 266 nm 10 und 118 nm 1 Ionisationslaserpulse erfolgt mit einem speziellen optischen Aufbau, wie er in Figur 2 dargestellt ist. Der Nd:YAG Laser 15 erzeugt 1064 nm Laserstrahlung 23 die über zwei dichroide Spiegel 16 durch einen Frequenzverdopplungskristall 17 geführt werden. Der resultierende Laserstrahl 24 besteht aus 1064 nm 23 und 532 nm 25 Laserstrahlung. Ein beweglich auf einem Arm angebrachter dichroider Spiegel 18, der computergesteuert über ein Galvanometer schnell und präzise in den Strahlengang eingeschwenkt werden kann, wird verwendet um die Laserpulse alternierend umzuleiten oder durchzulassen. Wenn der Spiegelarm 18 aus dem Strahlengang geschwenkt wird die Laserstrahlung 24 durch den Summendifferenz-Mischkristall 19 geleitet und 355 nm Laserlicht 1 erzeugt, dass durch die dichroiden Spiegel 20 von der kolinearen 532nm und 1064nm Strahlung separiert und in die Gaszelle 9 zur Erzeugung der 118 nm VUV-Laserstrahlung 2 eingesetzt wird. Ist der Spiegelarm 18 im Strahlengang so wird der 532 nm Anteil der Strahlung 24 über den dichroiden Spiegel durch einen Verdopplungskristall 17 gelenkt. Die entstehende 266 nm Laserstrahlung 10 wird durch die dichroiden Spiegel 22 von der 532 nm Strahlung separiert und dann zur REMPI Ionisation im Einlaßblock 14 des TOF-Massenspektrometers eingesetzt.

Das Datenaufnahmesystem nimmt die REMPI und VUV-SPI Massenspektren getrennt auf. Wenn ein genügend intensiver YAG Laser angewendet wird so kann anstatt eines Umklappspiegels auch ein teildurchlässiger Spiegel (dichroider Strahlteiler) verwendet werden. Die Ausblendung des jeweils nicht benötigten Strahls

kann über eine Pockelszelle oder ein Chopperrad realisiert werden. Neben dem Nd:YAG Laser sind auch andere gepulst betreibbare Festkörperlaser wie z.B. Ti:Saphir-Laser einsetzbar.

Aus der Primärwelle des Nd:YAG Lasers (1064 nm) können folgende harmonischen Frequenzen erzeugt werden: 523 nm (verdoppelt), 355 nm (verdreifacht), 266 nm (vervierfacht), 213 nm (verfünffacht) und 118 nm (verneunfacht). In Erweiterung zum oben beschriebenen Zweistrahlverfahren (266 nm für REMPI und 118 nm für VUV) können auch mehrere Wellenlängen alternierend eingestrahlt werden. Bei einer Kombination von 266, 213 und 118 nm werden beispielsweise neben der VUV-Selektivität simultan (d.h. leicht versetzt) noch zwei unterschiedliche REMPI-Selektivitäten ausgenutzt. Beispielsweise können Naphthalin und seine methylierten Derivate (diese Verbindungen sind Indikatoren für die Effizienz von Verbrennungsprozessen) besonders effizient mit 213 nm nachgewiesen werden. Je nach Festkörperlaserstyp lassen sich somit 2, 3 oder mehr Wellenlängen parallel zur Ionisation von Verbindungen aus der Probe einsetzen. Die unterschiedlichen Selektivitäten die durch die verschiedenen REMPI und oder VUV Wellenlängen induziert werden führen zu jeweils verschiedenen Massenspektren (d.h. jeweils andere Verbindungen kommen hinzu oder verschwinden aus dem Massenspektrum. Falls bei sehr komplexen Proben oder unbekannten Proben keine Zuordnung der jeweils beobachteten Verbindungen möglich ist, kann ein Einsatz von chemometrischen Verfahren zur Mustererkennung (z. B. Hauptkomponentenanalyse) und damit z. B. zur phänomenologischen Charakterisierung eingesetzt werden. Durch Einsatz von fest eingestellten Frequenzverschiebeeinheiten (z. B. über optoakustische Kopplung, mit Raman-Shifter, mit Optischer-Parametrischem-Oszillator Kristall, mit Farbstofflasereinheit) kann eine Frequenz auch in eine gewünschte Frequenz für einen selektiven REMPI-Nachweis einer bestimmten Substanz umgewandelt werden. Beispielsweise kann eine Wellenlänge auf eine Resonanz von Monochlorbenzol abgestimmt werden (z. B. bei ca. 266 nm oder bei etwa 269,82 nm⁴). Monochlorbenzol ist ein Indikator für das Vorkommen toxischer polychlorierter Dibenzop-dioxine und -furane (PCDD/F) und kann mit

REMPI on-line in Rauchgasen von z. B. technischen Verbrennungsprozessen nachgewiesen werden ⁵. Mit einer Wellenlänge von ca. 269.82 nm ist eine Nachweis von Monochlorbenzol (MCB) sowie einer Reihe weiterer Aromaten wie z. B. Benzol, Naphthalin oder Pyren möglich. Alternativ kann MCB bei einer Resonanz die ganz knapp neben der vervierfachen Nd:YAG Wellenlänge liegt nachgewiesen werden ⁴. Hierzu kann es in bestimmten Fällen ausreichend sein, die Grundwelle des Nd:YAG Lasers, z. B. durch Manipulation des Laserresonators, leicht zu verstimmen.

Mit den VUV-Laserwellenlänge können dann parallel Verbindungen wie NH₃, NO viele Aldehyde und Ketone etc. nachgewiesen werden, die mit REMPI bei der MCB Resonanz nicht nachweisbar sind.

Ein analytischer Lasermassenspektrometer kann weiterhin für bestimmte Anwendungen vorteilhaft mit einem Einlaßsystem zur Erzeugung eines Überschallmolekularstrahles (Jet) ausgestaltet werden. Die dadurch erreichbare adiabatische Kühlung erhöht die Selektivität der REMPI-TOFMS Methode ⁶ und verringert die Fragmentation bei SPI und EI-Ionisierung.

Die EI-Ionisierung erreicht nur viel geringere Wirkungsquerschnitte als die Laserionisation (bei üblichen Pulsenergien) allerdings ist die Wiederholrate der Laserionisationsprozesse, die ja gepulst ablaufen, bei vielen kompakten Lasersystemen auf 10-20 Hz. beschränkt. Da die Aufnahme eines Massenspektrums nach dem Ionisationspuls nur einige 10 µs dauert ist das Massenspektrometer für die meiste Zeit nicht genutzt. Die EI-Ionisierung verwendet eine Elektronenkanone die Elektronen mit kinetischen Energien von 2-200 eV zu den Probenmolekülen beschleunigt. Über gepulste Elektronenkanonen und gepulste Abzugsfelder kann die normalerweise kontinuierlich arbeitende EI-Methode auch mit der Flugzeitmassenspektrometrie verwendet werden. Dies ist auch parallel mit der Verwendung der Laserionisationsmethoden (REMPI, SPI) möglich. Typischerweise wird die Information der Laserionisationsmethoden über einen Transientenrekorder aufge-

zeichnet währen die Information aus der EI-Ionisation über Zhlkarten erfolgt. Die Einbindung der Elektronenstoßionisation erlaubt die direkte on-line Messung der in höheren Konzentrationen vorliegenden Verbindungen die nicht mit REMPI oder SPI erfaßt werden können.

Anwendungsbeispiele

Das oben beschriebene Verfahren und die Vorrichtung kann prinzipiell für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werde. Im folgenden sind vier Anwendungsbeispiele gegeben:

Anwendungsbeispiel 1: Überwachung von Verbrennungsprozessen

REMPI hat sich als sehr mächtiges analytisches Verfahren zur on-line Analyse von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Dioxin-Indikatoren (MCB) und anderen Verbindungen erwiesen ¹. Parallel wären Information z.B. ber Stickstoffverbindungen wie NO, NH₃ oder über Aldehyde von Bedeutung. Diese Verbindungen können mit VUV nachgewiesen werden. Somit ergänzen sich die VUV-, SPI- und REMPI-Ionisationsmethoden und können zusammen vorteilhaft für eine gute Charakterisierung des Verbrennungsprozesses eingesetzt werden. Wird die parallele EI-Ionisierung implementiert, so kommt man schließlich zu einer sehr umfassenden Charakterisierung, da einige chemische Hauptparameter, wie z.B. Konzentrationen an CO₂, O₂ und kleineren organischen Molekülen wie Acetylen (wichtig für den Aufbau von polyzyklischen Aromaten und Ruß-Aerosolen) nicht mit den üblichen SPI VUV-Wellenlängen oder mit 2 Photonen-REMPI Prozessen erfaßt werden können. Das Verfahren mit einer Vorrichtung der gattungsgemäßen Art ist geeignet um Verbrennungs- und Pyrolyseprozesse aller Art zu charakterisieren und analysieren. Die Figur 3 zeigt die Konzentrationsverläufe von Naphthalin und NO im Rauchgas einer Hausmüllverbrennungsanlage (Rohgas bei 700 °C) aufgenommen mit paralleler VUV-SPI und REMPI-Ionisierung.

Anwendungsbeispiel 2: On-line Analyse von Prozeßgasen in der Lebensmitteltechnologie

In zur Überwachung lebensmitteltechnologischer Prozesse (Trocknungsprozesse, Röst- oder Garprozesse etc.) sowie zur Qualitätskontrolle von Rohstoffen (Schimmelbefall, Qualität) oder Evaluierung der sensorischen Qualität können on-line massenspektrometrische Verfahren eingesetzt werden. Erste Erfahrungen wurden mit der REMPI Methode auf dem Gebiet der Kaffeeröstung bereits gemacht ⁷. Mit REMPI (266 nm) kann der Röstgrad über die Zusammensetzung unterschiedlich substituierter ermittelt werden. Viele aromarelevante Verbindungen (aliphatische Aldehyde und Ketone, Furanderivate, Stickstoffheterozyklen etc.) können hingegen sehr gut mit VUV-Ionisierung nachgewiesen werden. Die Elektronenstoßionisation erlaubt die Verfolgung der primären Kaffeeröstprodukte CO₂ und H₂O. Eine Vielzahl solcher Prozesse sind prinzipiell mit dem Verfahren und einer Vorrichtung der gattungsgemäßen Art umfassend zu kontrollieren und validieren.

Anwendungsbeispiel 3: On-line Analyse von Headspace-Proben komplexer Mischungen

Das Verfahren kann mit einer Vorrichtung der gattungsgemäßen Art zur Analyse komplexer Substanzmischung eingesetzt werden (Feststoff, Lösung/Flüssigkeit, Gasphase). Geeignete Hilfsgeräte (Headspaceprobeneahme, Thermodesorber etc.) können zur Gewinnung einer repräsentativen Gasprobe eingesetzt werden. Beispielhaft können Prozeßlösungen aus der chemischen Industrie, Mineralölprodukte aber auch Endprodukte wie Parfüm oder Deodorant analysiert und überwacht werden.

Anwendungsbeispiel 4: On-line Analyse medizinisch relevanter Proben:

Das Verfahren kann mit einer Vorrichtung der gattungsgemäßen Art zur Analyse der Atemluft (ausgeatmet) von Patienten und Kontrollpersonen verwendet werden. Bestimmte flüchtige Stoffe wie Aceton/weisen auf Erkrankungen oder den allgemeine Gesundheits-

zustand hin. Ferner kann der Gasraum (Headspace) über medizinischen Proben (Blut, Urin etc.) analysiert werden.

Bezugszeichenliste:

- 1 55 nm Laserstrahl
- 2 18 nm Laserstrahl
- 3 asfüllung (z.B. 0.001 bar Xe)
- 4 Sammellinse aus MgF_2
- 5 Eintrittsfenster für 355 nm aus Quarz
- 6 Sammellinse aus Quarz
- 7 Dichtungsring
- 8 Stutzen zur Befüllung/Evakuierung der Gaszelle 9
- 9 Gaszelle
- 10 266 nm Laser
- 11 Eintrittsfenster für 266 nm aus Quarz
- 12 Gaseinlaß (Nadel)
- 13 Abzugsblende des TOF-Massenspektrometers
- 14 Ionisationswürfel des TOF-Massenspektrometers
- 15 Nd:YAG Laser
- 16 Dichroider Spiegel für 1064 nm
- 17 Kristall zur Frequenzverdopplung
- 18 Computergesteuerter klappbarer Arm mit dichroidem Spiegel für 532 nm
- 19 Kristall zur Summenfrequenzmischung
- 20 Dichroider Spiegel für 355 nm
- 21 Dichroider Spiegel für 532 nm
- 22 Dichroider Spiegel für 266 nm
- 23 1064 nm Laserstrahl
- 24 Colineare 1064 nm und 532 nm Laserstrahlen
- 25 532 nm Laserstrahl

Referenzen

- (1) Heger, H. J.; Zimmermann, R.; Dorfner, R.; Beckmann, M.; Griebel, H.; Kettrup, A.; Boesl, U. *Anal. Chem.* 1999, 71, 46-57.
- (2) Butcher, D. J.; Goeringer, D. E.; Hurst, G. B. *Anal. Chem.* 1999, 71, 489-496.
- (3) Rohlfing, E. A. In *22nd Symposium (International) on Combustion*; The Combustion Institute: Pittsburgh, 1988, pp 1843-1850.
- (4) Heger, H. J.; Boesl, U.; Zimmermann, R.; Dorfner, R.; Kettrup, A. *Eur. Mass Spectrom.* 1999, 5, 51-57.
- (5) Zimmermann, R.; Heger, H. J.; Blumenstock, M.; Dorfner, R.; Schramm, K.-W.; Boesl, U.; Kettrup, A. *Rapid Comm. Mass. Spectrom.* 1999, 13, 307-314.
- (6) Tembreull, R.; Lubman, D. M. *Anal. Chem.* 1984, 56, 1962-1967.
- (7) Zimmermann, R.; Heger, H. J.; Yeretzian, C.; Nagel, H.; Boesl, U. *Rapid Comm. Mass. Spectrom.* 1996, 10, 1975-1979.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom, bei dem
 - a) der Gasstrom mit den Verbindungen in den Ionisationsraum (14) eines Massenspektrometers geleitet wird,
 - b) der Gasstrom im Ionisationsraum (14) mit einem UV-Laserpuls (10) bestrahlt wird und
 - c) die dabei entstandenen Ionen im Massenspektrometer nachgewiesen werden, dadurch gekennzeichnet dass,
 - d) alternierend zur Bestrahlung mit UV-Laserpulsen (10) in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen der Gasstrom im Ionisationsraum mit einem Vakuum-Ultraviolett (VUV) Laserpuls (2) bestrahlt wird und die dabei entstandenen Ionen im Massenspektrometer nachgewiesen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Laserpuls (10) und der VUV-Laserpuls (2) mit Hilfe eines Festkörperlaser (15) erzeugt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Laserpuls aus dem Festkörperlaserpuls durch Frequenzmischung und/oder -vervielfachung erzeugt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Laserpuls (10) durch Verwendung eines Farbstofflasers oder eines optischen parametrischen Oszillators abgestimmt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der VUV-Laserpuls (2) aus dem Festkörperlaserpuls (23, 24) durch Frequenzmischung und/oder -verdopplung mit einer anschließenden Frequenzverdreifachung in einer Gaszelle (9) erzeugt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Wellenlänge des VUV-Laserpulses (2) durch Verwendung eines Farbstofflasers oder eines optischen para-

metrischen Oszillators vor der Frequenzverdreifachung in der Gaszelle (9) abgestimmt werden kann.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Zeitraum zwischen den VUV- Laserpuls (2) bzw. UV-Laserpuls (10) der Gasstrom im Ionisationsraum (14) mit einem Elektronenstrahl zur Elektronenstoßionisation bestrahlt wird und die dabei entstandenen Ionen im Massenspektrometer nachgewiesen werden.
8. Vorrichtung zum Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom bestehend aus
 - a) einem Massenspektrometer mit Gaseinlaß welcher im Ionisationsraum (14) der Ionenquelle des Massenspektrometers mündet,
 - b) einem Festkörperlaser (15) mit optischen Elementen zum Mischen und/oder Vervielfachen einer Grundfrequenz des Festkörperlaser (23), wobei aus der Grundfrequenz (23) ein UV-Laserpuls (10) erzeugt und in den Bereich vor dem Gaseinlaß (12) im Ionisationsraum (14) eingestrahlt wird,
 - c) einem Datenaufnahme und -verarbeitungssystem für das Massenspektrometer, gekennzeichnet durch,
 - d) ein optisches Bauteil (18) zur Aufteilung des Laserpulses in zwei Teilstrahlen (24, 25), wobei aus dem einen Teilstrahl (25) der UV-Laserpuls (10) mit Hilfe von weiteren optischen Elementen (21, 17, 22) erzeugt und in den Bereich vor dem Gaseinlaß (12) im Ionisationsraum (14) eingestrahlt wird und
 - e) weitere optische Bauteile (19, 20) und eine Gaszelle (9) mit geeigneter Füllung (3), wobei aus dem frequenzverdoppelten und geführten Teilstrahl (24) in der Gaszelle (9) durch Frequenzverdreifachung ein VUV-Laserpuls (2) erzeugt und in den Bereich vor dem Gaseinlaß (12) im Ionisationsraum (14) eingestrahlt wird.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen Farbstofflaser oder einen optischen parametrischen Oszillator in einem oder mehreren der Strahlengänge (23), (24) oder (25).

10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, gekennzeichnet durch eine pulsbare Elektronenkanone zur Elektronenstoßionisierung der Verbindungen im Gasstrahl vor dem Gaseinlaß (12) im Ionisationsraum (14) des Massenspektrometers.

1/3

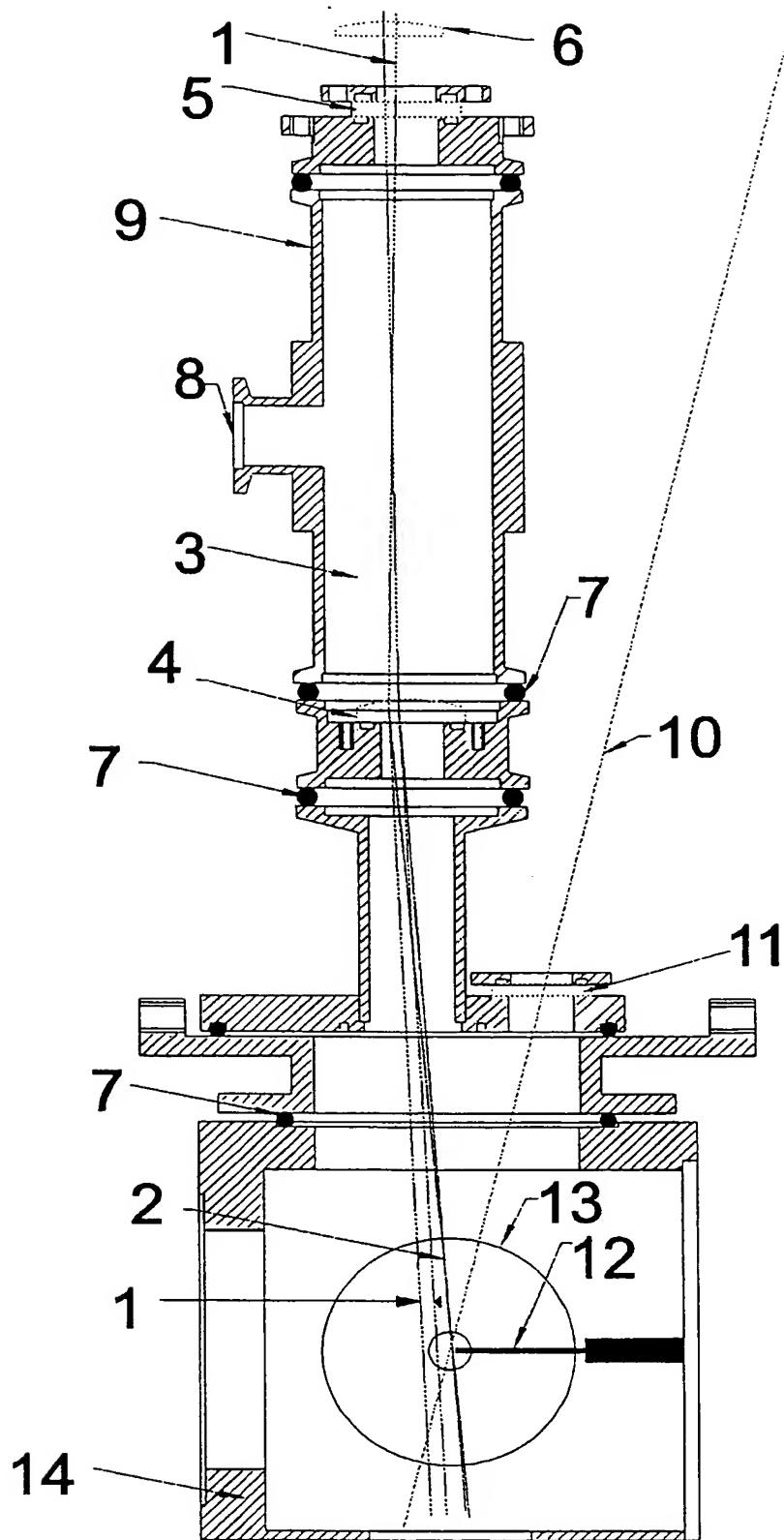


Fig. 1

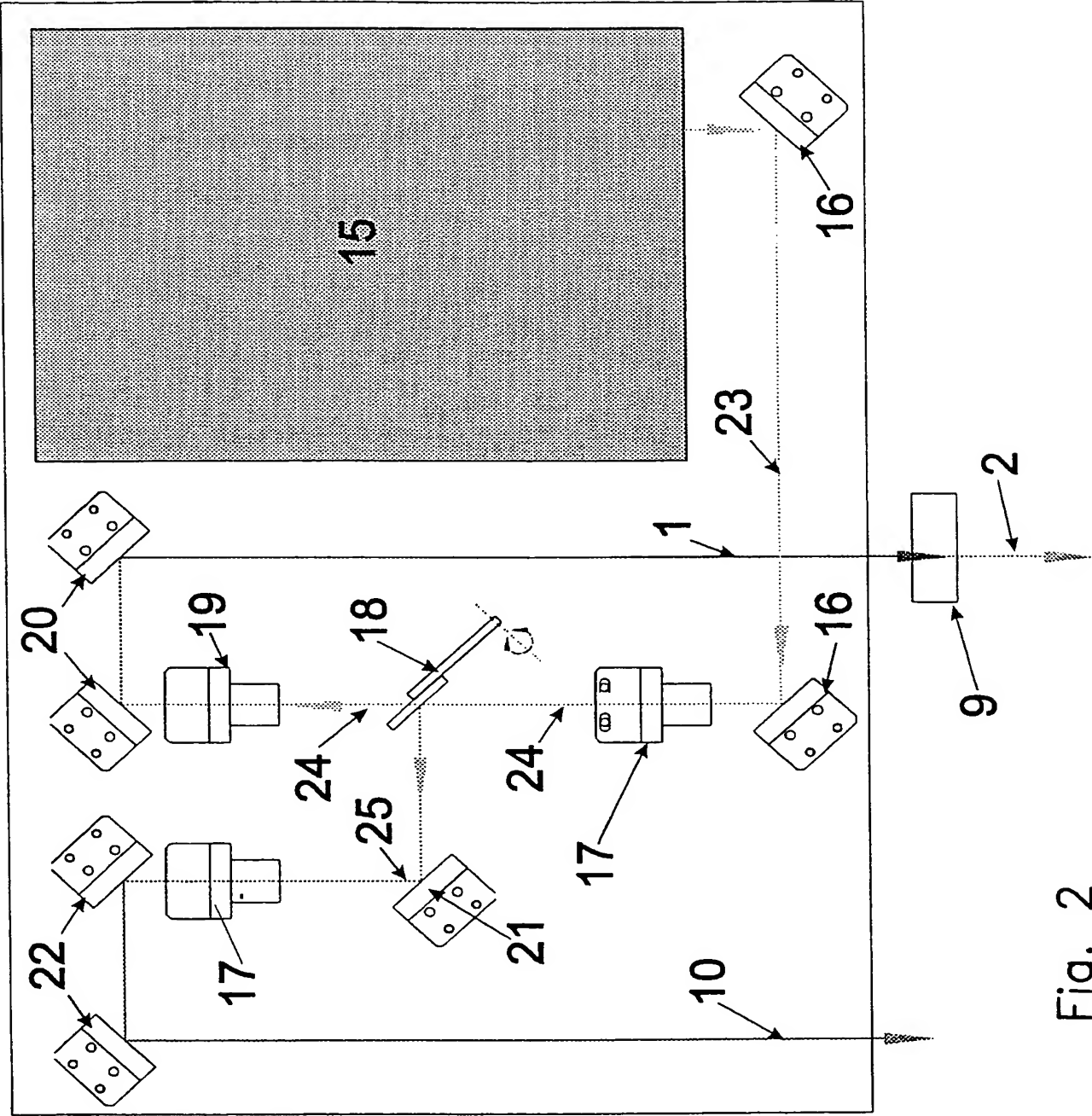


Fig. 2

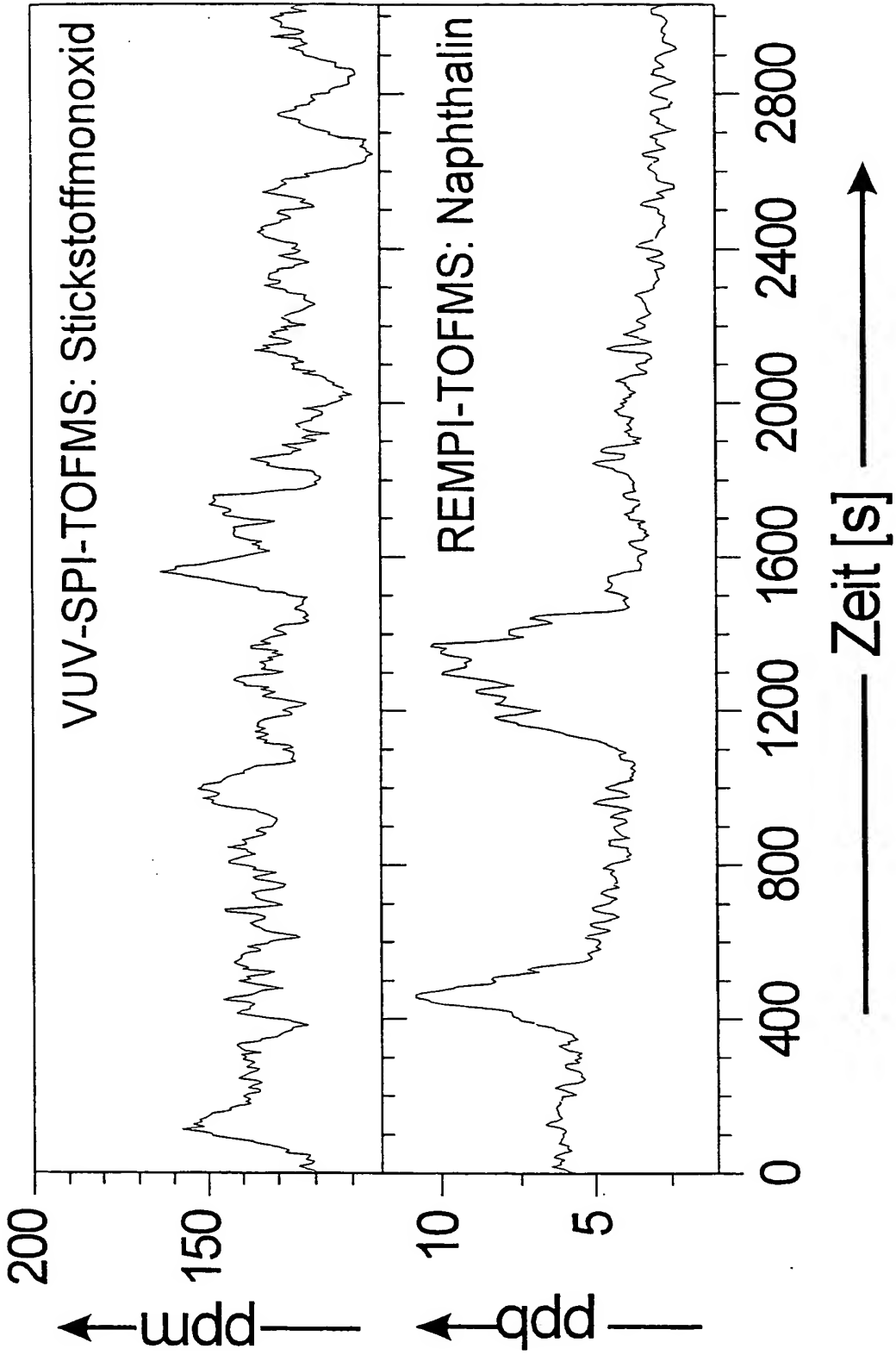


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 01/00848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01J49/16 H01J49/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 585 487 A (MINE SAFETY APPLIANCES CO) 9 March 1994 (1994-03-09) the whole document ---	1,8
A	GONTHIEZ T ET AL: "VUV laser photoionization of laser-stimulated desorbed species" LASER ABLATION. FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE. COLA'99, GOTTINGEN, GERMANY, 19-23 JULY 1999, vol. A69, suppl., pages 171-173, XP002175581 Applied Physics A (Materials Science Processing), Dec. 1999, Springer-Verlag, Germany ISSN: 0947-8396 the whole document --- -/--	1,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 August 2001

Date of mailing of the international search report

04/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schaub, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00848

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ROHLFING E A: "RESONANTLY ENHANCED MULTIPHOTON IONIZATION FOR THE TRACE DETECTION OF CHLORINATED AROMATICS" SYMPOSIUM (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION, COMBUSTION INSTITUTE, PITTSBURGH, PA, US, 14 August 1988 (1988-08-14), pages 1843-1850. XP000997390 cited in the application the whole document -----</p>	1,8

information on patent family members

PC1/EP 01/00848

Patent document
cited in search report

Publication date

Patent family member(s)

Publication
date

EP 0585487 A

09-03-1994

US 5206594 A

27-04-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00848

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 H01J49/16 H01J49/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 H01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 585 487 A (MINE SAFETY APPLIANCES CO) 9. März 1994 (1994-03-09) das ganze Dokument	1,8
A	GONTHIEZ T ET AL: "VUV laser photoionization of laser-stimulated desorbed species" LASER ABLATION. FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE. COLA'99, GOTTINGEN, GERMANY, 19-23 JULY 1999, Bd. A69, suppl., Seiten 171-173, XP002175581 Applied Physics A (Materials Science Processing), Dec. 1999, Springer-Verlag, Germany ISSN: 0947-8396 das ganze Dokument	1,8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schaub, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00848

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	<p>ROHLFING E A: "RESONANTLY ENHANCED MULTIPHOTON IONIZATION FOR THE TRACE DETECTION OF CHLORINATED AROMATICS" SYMPOSIUM (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION, COMBUSTION INSTITUTE, PITTSBURGH, PA, US, 14. August 1988 (1988-08-14), Seiten 1843-1850, XP000997390 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00848

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0585487 A	09-03-1994	US 5206594 A	27-04-1993

